



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 15 158.3
Anmeldetag: 03. April 2003
Anmelder/Inhaber: Goldschmidt AG,
45127 Essen/DE
Bezeichnung: Verbesserte wässrige Entschäumerformulierungen
IPC: B 01 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Hil' followed by a long horizontal stroke.

Hintermeier

G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verbesserte wässrige Entschäumerformulierungen

Die Erfindung betrifft verbesserte wässrige Entschäumerformulierungen enthaltend mindestens eine entschäumend wirkende Verbindung und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe die zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung und zur Erhöhung der Stabilität bei Lagerung und Anwendung wässrige Emulsionen von hochviskosen, hochmolekularen Organopolysiloxanverbindungen enthalten.

10 In vielen technischen Prozessen werden grenzflächenaktive Substanzen zur Erzielung bestimmter Effekte gezielt eingesetzt.

15 So benötigen wässrige Kühlschmierstoffe eine Reihe von Hilfsstoffen, wie z. B. Emulgatoren zur Emulgierung der wasserunlöslichen Mineralöle und/oder auch Additive wie Korrosionsinhibitoren.

20 Ebenso benötigen wässrige Beschichtungs- und Anstrichstoffe sowie wässrige Reinigungsmittelformulierungen eine Reihe von Hilfsstoffen, wie z. B. Emulgatoren zur Emulgierung der wasserunlöslichen Wirkstoffe oder auch Additive zur besseren Substratbenetzung und Feststoffdispergierung.

25 Als unerwünschte Begleiterscheinung bewirken diese oberflächenaktiven Substanzen aber, dass die bei der Herstellung oder bei der Applikation eingebrachte Luft in Form von Schaum stabilisiert wird.

30

Aber auch bei vielen anderen technischen Prozessen, besonders solchen, die Substanzen biologischen Ursprungs verarbeiten z. B. Eiweißstoffe, Saponine in der Zuckerindustrie oder beim Holzaufschluss zur Gewinnung von Cellulose in der Papierindustrie tritt Schaum als störende Nebenerscheinung auf.

Hier ist es notwendig Schaumverhütungsmittel oder Entschäumer zuzusetzen, da unter Umständen das Schäumen den ganzen Prozess sehr erschweren oder ganz in Frage stellen kann.

Als Entschäumerwirkstoffe kommen Öle verschiedenster Art in Frage, wie Organopolysiloxane, z.B. in Form von Siliconölen oder Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymerisaten, Polyether, pflanzliche oder tierische Öle, Paraffine oder Mineralöle. Dabei können in den Ölen feinteilige Feststoffe enthalten sein, welche die entschäumende Wirkung noch verstärken. Beispiel eines solchen geeigneten feinteiligen Feststoffes ist hochdisperse, pyrolytisch oder nasschemisch gewonnene Kieselsäure, die als Aerosil oder Sipernat im Handel erhältlich ist und durch Behandlung mit Organosiliciumverbindungen hydrophobiert sein kann. Weitere geeignete Feststoffe sind Metallseifen wie Magnesium-, Aluminium- und Calciumseifen sowie Polyethylen- und Amidwachse.

Diese aus dem Stand der Technik bekannten Entschäumerformulierungen sind in mehr oder weniger ausgeprägtem Umfang geeignet, die Schaumbildung in den unterschiedlichsten industriellen Prozessen und Produkten zu verhindern oder bereits gebildeten Schaum zu zerstören. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ihre entschäumende Anfangswirkung, insbesondere aber die Langzeitwirkung in mechanisch hoch beanspruchten Anwendungen wie beispielsweise Kühlschmiermitteln, nicht immer den gestiegenen technischen

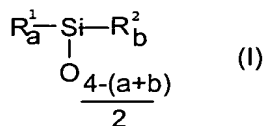
Anforderungen entspricht und daher verbesserungsbedürftig ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, geeignete Entschäumerformulierungen aufzufinden, welche verbesserte entschäumende Wirkung zeigen und diesen Effekt auch bei Lagerung in beispielsweise Kühlschmierstoffkonzentraten über längere Zeit beibehalten.

Diese der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch die Mitverwendung wässriger Emulsionen hochviskoser, hochmolekularer Organopolysiloxanverbindungen in wässriger Entschäumeremulsion, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige Entschäumeremulsionen, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, die zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung Organopolysiloxanverbindungen mit einer Viskosität von $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas, vorzugsweise $\geq 2 \cdot 10^6$ mPas als wässrige Emulsion enthalten.

Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Organopolysiloxanverbindungen sind prinzipiell bekannt und lassen sich durch die allgemeine Formel (I)



wiedergeben, worin

R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist,

R^2 die Bedeutung von R^3 , R^4 , R^5 hat, wobei

R³ im Molekül gleich oder verschieden gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen sein können.

R^4 einer der Reste $-(CH_2)_c-(AO)_d-R^7$ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Butylen-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

```
d 1 bis 100;
```

R⁷ H oder R³ sein kann, mit der Maßgabe, dass R⁴ nicht mehr als 10 % der Reste R² darstellt.

R⁵ einer der Reste R¹, -OH, -OC₁₋₄, Arylrest, Styrolrest sein kann,

a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2, vorzugsweise 1,5 bis 2, insbesondere 1,9 bis 2,

b einen beliebigen Wert von 0 bis 1, vorzugsweise $< 0,5$, insbesondere $< 0,1$ annehmen kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.

Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im Wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen.

In Anlehnung an die Systematik organischer Polymere kann man nach Noll die folgenden Gruppen unterscheiden: mono-, di-, tri- oder tetrafunktionell, wofür sich die symbolischen Schreibweisen M, D, T und Q eingeführt haben:

$$[M] = (R^1, R^2)_3SiO_{1/2}, \quad [D] = (R^1, R^2)_2SiO_{2/2},$$
$$[T] = (R^1, R^2)_1SiO_{3/2} \text{ und } [Q] = SiO_{4/2}.$$

Erfindungsgemäß können die Bautypen M, D, T und Q mitverwendet werden in Form von

- (a) linearen Polysiloxanen $[MD_nM]$;
- (b) schwach verzweigten bis kammartigen Polysiloxanen, die als verzweigende Bausteine trifunktionelle Siloxan-Einheiten $[M_nD_mTl]$ enthalten.
- 5 (c) vorzugsweise jedoch die vernetzten, gummielastischen oder elastomeren Polymeren, in denen die Moleküle mit Hilfe von T-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft vorliegen, sowie
- (d) sogenannte MQ-Harze.

10 Diese Verbindungen können außerdem Silicium-funktionelle und/oder organofunktionelle Gruppen enthalten. Sie können je nach Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Substituenten hochviskos, d.h. mit Viskositäten $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas, oder bei
15 Raumtemperatur fest sein.

Erfindungsgemäß bevorzugt mitverwendet werden die vernetzten, gummielastischen oder elastomeren Polymeren (d) in denen R^3 Alkylreste mit 5 bis 20 C-Atomen sind und in
20 denen gegebenenfalls bis zu 5 % der R^3 -Alkylreste durch OH-Gruppen ersetzt sind.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen und ihre Herstellung gehören zum bekannten Stand der Technik und werden in ihren niedrigviskosen Varianten für eine Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt wie beispielsweise als Emulgatoren in Farben und Lacken, als Wirkstoff und/oder Emulgator in kosmetischen Haut- und Haarpflegemitteln, in abhässive Beschichtungen, als Entschäumer
25 (vergleiche "Chemie und Technologie der Silicone", Walter Noll, Verlag Chemie, 1960).

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Form ihrer wässrigen Emulsionen, in denen die mittlere Teilchengröße der diskontinuierlichen Phase im Bereich zwischen 0,1 bis ca.
35

10 μm , vorzugsweise $\leq 5 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 3 \mu\text{m}$ ist, den handelsüblichen Entschäumerformulierungen zugesetzt. Emulsionen mit möglichst hohen Anteilen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) d.h. mit Gehalten um 50 Gew.-%
5 sind bevorzugt, da sie die Endformulierungen nicht über Gebühr weiter verdünnen. Falls gewünscht oder erforderlich, können jedoch auch Emulsionen mit geringeren Wirkstoffanteilen hergestellt werden.

10 Die Herstellung dieser Emulsionen kann gemäß den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 771 629, EP-A-0 579 458, EP-A-0 463 431, US-A-4,814,376, US-A-5,302,658 oder den dort genannten weiteren
15 Literaturstellen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verfahren, die Teilchen im Bereich von ca. 0,1 bis 10 μm ermöglichen.

Die Verbesserung der entschäumenden Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Emulsionen der Organopolysiloxanverbindungen in handelsüblichen Entschäumeremulsionen, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, ist um so überraschender, als diese Emulsionen
20 allein keinerlei entschäumende Wirkung aufweisen (vergl. Tabelle Emulsion 1 bis 3 zu KSS-Konzentrat ohne Zusatz).
25

Sie können in allen technischen Verfahren wo Schaum als störende Nebenerscheinung auftritt und in denen wässrige Entschäumerformulierungen verwendet werden, insbesondere
30 in stark schäumenden Aufbereitungsverfahren in denen Substanzen biologischen Ursprungs verarbeitet werden z. B. Eiweißstoffe, Saponine, in der Zuckerindustrie oder beim Holzaufschluss zur Gewinnung von Cellulose in der
35 Papierindustrie, aber auch bei der Kunststoffdispersionsherstellung und -verarbeitung und in tensidreichen Formu-

lierungen wie z.B. in der Textilindustrie, der Druckfarbenindustrie und in der Metallbearbeitung als beispielsweise Kühlschmierstoffe (KSS).

5

Beispiele:

Emulsion 1:

10 50 %ige Emulsion eines vernetzten Siloxanes der allgemeinen Formel (I), worin R^1 ein Methylrest und R^2 ein C_{16} -Kohlenwasserstoffrest, $a = 1,98$ und $b = 0,01$ ist, eine Viskosität von $> 2 \cdot 10^6$ mPas aufweist und welches in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von $0,2 \mu m$ vor-
15 liegt.

Emulsion 2:

20 50 %ige Emulsion eines Siliconöles, welches eine Viskosität von $3 \cdot 10^6$ mPas aufweist und in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von $0,5 \mu m$ vorliegt.

Emulsion 3:

25 50 %ige Emulsion eines vernetzten Siloxanes der allgemeinen Formel (I), worin R^1 ein Methylrest und R^2 ein C_8 -Kohlenwasserstoffrest, $a = 1,95$ und $b = 0,03$ ist; eine Viskosität von $> 2 \cdot 10^6$ mPas aufweist und welches in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von $1,5 \mu m$
30 vorliegt.

Entschäumer 1:

35 Handelsübliches Antischaummittelkonzentrat auf Basis eines organomodifizierten Siloxanes, welches hydrophobe or-

ganische Feststoffe enthält und gemäß Beispiel 8 der DE-C-199 17 186 hergestellt wurde.

Entschäumer 2:

5

Handelsübliche Antischaummittelemulsion, hergestellt gemäß Beispiel 5 der EP-B-0 658 361.

Entschäumer 3:

10

Tego® Antifoam KS 95 (Handelsübliches Antischaummittelkonzentrat auf Basis von Pflanzenölen).

Beispiele 1 bis 9:

15

Es wurden jeweils 2 Teile des Entschäumers mit 1 Teil der Emulsion gemäß nachstehender Matrix vermischt.

	Entschäumer 1	Entschäumer 2	Entschäumer 3
Emulsion 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Emulsion 2	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Emulsion 3	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

20

Prüfung der entschäumenden Wirkung:

25

50 g Kühlschmierstoffkonzentrat (A bis C) werden mit 0,025 g der zu prüfenden Mischung versetzt. Dieses Konzentrat wird 5 Minuten lang miteinander verrührt. In einem 100 ml Schüttelzylinder wird nun eine anwendungsfertige Kühlschmierstoffemulsion, durch Verdünnung von 3 g des vorher hergestellten Konzentrates mit 47 g demineralisiertem Wasser, hergestellt. Der Schüttelzylinder wird nun 30 mal innerhalb von 10 Sekunden kräftig geschüttelt. 1 Minute nach Beendigung des Schüttelns wird die Höhe des gebildeten Schaumes abgelesen.

30

Die Prüfung erfolgte in nachstehenden am Markt erhältlichen Kühlschmierstoff-Konzentraten (KSS):

5 Kühlschmierstoffkonzentrat A:

Wassermischbarer KSS auf Basis von Mineralöl mit sehr hohem Emulgatoranteil der Firma Oemeta.

10 Kühlschmierstoffkonzentrat B:

Wassermischbarer halbsynthetischer KSS mit 25 % Wassergehalt der Firma Castrol.

15 Kühlschmierstoffkonzentrat C:

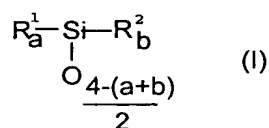
Wassermischbarer KSS auf Mineralölbasis der Firma Houghton.

20

KSS-Konzentrat	A	B	C	A	B	C
	Prüfung ohne vorherige Lagerung des Konzentrates			Prüfung nach 4-wöchiger Lagerung des Konzentrates		
	ml	ml	ml	ml	ml	ml
ohne Zusatz	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Emulsion 1	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Emulsion 2	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Emulsion 3	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
Entschäumer 1	> 50	6	35	> 50	27	> 50
Entschäumer 2	> 50	0	25	> 50	8	46
Entschäumer 3	> 50	25	> 50	> 50	> 50	> 50
Beispiel 1	2	0	0	3	0	1
Beispiel 2	6	0	0	6	0	1
Beispiel 3	3	0	3	5	0	4
Beispiel 4	4	0	0	4	0	1
Beispiel 5	6	0	0	7	0	2
Beispiel 6	5	0	3	6	0	4
Beispiel 7	1	0	0	3	0	0
Beispiel 8	3	0	0	4	0	1
Beispiel 9	3	0	3	3	0	3

Patentansprüche:

1. Wässrige Entschäumeremulsion, enthaltend mindestens
einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls
übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, die zur Verbes-
serung der entschäumenden Wirkung Organopolysilo-
loxanverbindungen mit einer Viskosität von $\geq 1 \cdot 10^6$
mPas als wässrige Emulsion enthalten.
2. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchen-
größe der diskontinuierlichen Phase im Bereich zwi-
schen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ liegt.
3. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Ansprüchen 1
und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Organo-
polysiloxanverbindungen Verbindungen der allge-
meinen Formel (I)



sind, worin

R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
vorzugsweise der Methylrest ist,

R^2 die Bedeutung von R^3 , R^4 , R^5 hat, wobei

R^3 im Molekül gleich oder verschieden gege-
benenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehr-
fachbindungen, gegebenenfalls Heteroatome
enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5
bis 26 Kohlenstoffatomen sein können,

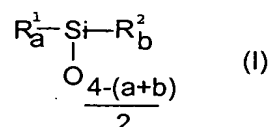
R^4 einer der Reste $-(\text{CH}_2)_c - (\text{AO})_d - \text{R}^7$ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Buty-
len-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

- d 1 bis 100;
R⁷ H oder R³ sein kann, mit der Maßgabe,
dass R⁴ nicht mehr als 10 % der Reste R²
darstellt,
5 R⁵ einer der Reste R¹, -OH, -OC₁₋₄, Arylrest,
Styrolrest sein kann,
a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2,
b einen beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen
kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der
10 Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.
4. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Ansprüchen 1
bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Organo-
polysiloxanverbindungen vernetzte, gummielastische
15 oder elastomere Polymere sind.
5. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Ansprüchen 1
bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Organo-
polysiloxanverbindungen Verbindungen der allge-
20 meinen Formel (I) sind, in denen R³ Alkylreste mit
5 bis 20 C-Atomen sind und in denen gegebenenfalls
bis zu 5 % der R³-Alkylreste durch OH-Gruppen er-
setzt sind.
- 25 6. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Ansprüchen 1
bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Organo-
polysiloxanverbindungen Verbindungen der allgemei-
nen Formel (I) sind, in denen a zwischen 1,5 und
ca. 2 liegt.
- 30 7. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Ansprüchen 1
bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Organo-
polysiloxanverbindungen Verbindungen der allge-
meinen Formel (I) sind, in denen b < 0,5, insbeson-
35 dere b < 0,1 ist.

8. Mittel zur Verstärkung von Entschäumungsformulierungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



5

worin

R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist,

R^2 die Bedeutung von R^3 , R^4 , R^5 hat, wobei

10

R^3 im Molekül gleich oder verschieden gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen sein können,

15

R^4 einer der Reste $-(CH_2)_c-(AO)_d-R^7$ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Butylen-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

d 1 bis 100;

20

R^7 H oder R^3 sein kann, mit der Maßgabe, dass R^4 nicht mehr als 10 % der Reste R^2 darstellt,

R^5 einer der Reste R^1 , -OH, $-O_{C1-4}$, Arylrest, Styrolrest sein kann,

25

a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2,

b einen beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.

30

9. Mittel zur Verstärkung von Entschäumungsformulierungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form ihrer ca. 50 %igen wässrigen Konzentrate, in denen die mittlere Teilchengröße der

diskontinuierlichen Phase im Bereich zwischen 0,1 μm und 10 μm liegt, vorliegen und verwendet werden.

- 5 10. Verwendung der wässrigen Entschäumerformulierungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zur Entschäumung von wässrigen Kühlschmierstoffen.

Zusammenfassung:

5 Die Erfindung betrifft wässrige Entschäumeremulsionen, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung Organopolysiloxanverbindungen mit einer Viskosität von $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas als wässrige Emulsion enthalten.